

东风桔化学成分研究

尹永芹, 黄峰, 沈志滨*, 黄永昌, 吴洁莹, 赵沁园

广东药学院中药学院, 广东 广州 510006

摘要: 目的 研究东风桔 *Atalantia buxifolia* 的化学成分。方法 运用硅胶、凝胶等多种色谱技术对东风桔的化学成分进行研究, 根据理化性质和波谱数据鉴定化合物结构。结果 从东风桔 95%乙醇提取物的氯仿和正丁醇萃取部位分离得到了15个化合物, 分别鉴定为1, 6-二羟基-3, 4, 5-三甲氧基-10-甲基吡啶-9(10H)-酮(1)、9(10H)-吡啶酮(2)、1-羟基-3, 4, 5-三甲氧基-10-甲基吡啶-9(10H)-酮(3)、吴茱萸次碱(4)、吴茱萸碱(5)、柠檬苦素(6)、异土木香内酯(7)、5-羟基-2, 2-二甲基-12-异戊烯基-2H-吡喃 [3, 2-b] 吡啶-6(11H)-酮(8)、1, 3, 6-三羟基-4, 5-二甲氧基-10-甲基吡啶-9(10H)-酮(9)、甜橙碱(10)、1, 5-二羟基-2, 4-二异戊烯基-3-甲氧基-10-吡啶-9(10H)-酮(11)、1, 5-二羟基-2, 4-二异戊烯基-3-甲氧基-10-甲基吡啶-9(10H)-酮(12)、伞形花内酯(13)、胡萝卜苷(14)、 β -谷甾醇(15)。结论 化合物1~7为首次从该植物中分离得到。

关键词: 东风桔; 1, 6-二羟基-3, 4, 5-三甲氧基-10-甲基吡啶-9(10H)-酮; 吴茱萸次碱; 柠檬苦素; 异土木香内酯

中图分类号: R284.1

文献标志码: A

文章编号: 0253-2670(2013)05-0537-04

DOI: 10.7501/j.issn.0253-2670.2013.05.007

Chemical constituents from *Atalantia buxifolia*

YIN Yong-qin, HUANG Feng, SHEN Zhi-bin, HUANG Yong-chang, WU Jie-ying, ZHAO Qin-yuan

School of Traditional Chinese Medicinal Chemistry, Guangdong Pharmaceutical University, Guangzhou 510006, China

Key words: *Atalantia buxifolia* (Poir) Oliv.; glycofolinine; rutecarpine; limonin; isoolantolactone

东风桔 *Atalantia buxifolia* (Poir) Oliv. 为芸香科植物酒饼簕的根及根茎部分, 产于海南、广西、广东等地, 气香, 味微辛、苦, 性温。具有祛风散寒、行气止痛功效, 用于治疗支气管炎、风寒咳嗽、感冒发烧、风湿性关节炎、慢性胃炎、胃溃疡及跌打肿痛等^[1-2]。东风桔临床疗效确切, 为了深入探讨其药效物质基础, 本实验对其进行化学成分研究, 从东风桔 95%乙醇提取物的氯仿和正丁醇部位分离得到了15个化合物, 分别鉴定为1, 6-二羟基-3, 4, 5-三甲氧基-10-甲基吡啶-9(10H)-酮(山小桔宁, glycofolinine, 1)、9(10H)-吡啶酮 [9(10H)-acridone, 2]、1-羟基-3, 4, 5-三甲氧基-10-甲基吡啶-9(10H)-酮(5-*O*-methyl-citrusinine I, 3)、吴茱萸次碱(rutecarpine, 4)、吴茱萸碱(evodiamine, 5)、柠檬苦素(limonin, 6)、异土木香内酯(isoolantolactone, 7)、5-羟基-2, 2-二甲基-12-异戊烯基-2H-吡喃 [3, 2-b]

吡啶-6(11H)-酮(buxifoliadine D, 8)、1, 3, 6-三羟基-4, 5-二甲氧基-10-甲基吡啶-9(10H)-酮(buxifoliadine H, 9)、甜橙碱 II (citrusinine II, 10)、1, 5-二羟基-2, 4-二异戊烯基-3-甲氧基-10-吡啶-9(10H)-酮(buxifoliadine B, 11)、1, 5-二羟基-2, 4-二异戊烯基-3-甲氧基-10-甲基吡啶-9(10H)-酮(buxifoliadine A, 12)、伞形花内酯(umbelliferone, 13)、胡萝卜苷(daucosterol, 14)、 β -谷甾醇(β -sitosterol, 15)。

1 仪器与材料

AVANCE III 500 MHz 全数字化超导核磁共振谱仪(瑞士 Bruker 公司); Acquity UPLC-Q-Tof Micro MS 型液相色谱质谱联用仪(美国 Waters 公司); UV-2450 紫外可见分光光度计(Shimadzu)(天津实验仪器厂); 硅胶(青岛海洋化工厂); 凝胶(Sephadex LH-20 型, Pharmacia 公司); 所用试剂均为分析纯。

收稿日期: 2012-09-15

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(81202885); 科技部“十二五”“重大新药创制”项目(2011ZX09102-007-03); 广东省科技厅科技计划项目(2011A030100013, 2010B030700044); 广东省教育厅高层次人才资助项目; 广州市科技局项目(2011A030100013)

作者简介: 尹永芹(1977—), 女, 黑龙江人, 副教授, 博士, 研究方向为中药及天然药物活性成分和机制研究。

Tel: (020)39352177 Fax: (020)39352174 E-mail: yongqinyin@126.com

*通信作者 沈志滨 Tel: (020)39352173 E-mail: szb8113@yahoo.com.cn

东风桔药材于2011年9月采自广东电白市,由广东药学院刘基柱副教授鉴定为芸香科酒饼属东风桔 *Atalantia buxifolia* (Poir) Oliv. 的根及根茎,标本(No.2011-4)存放于广东药学院中药化学实验室。

2 提取与分离

东风桔药材 20 kg, 阴干粉碎后, 用 95%乙醇加热回流提取 3 次, 每次 2 h, 合并提取液, 回收乙醇, 减压浓缩至膏状无醇味, 得到粗浸膏(1 230 g)。将浸膏用蒸馏水分散, 依次用石油醚、氯仿、醋酸乙酯、正丁醇萃取, 减压浓缩得到不同极性部分。取氯仿部位(170 g)以氯仿-甲醇梯度洗脱(90:1、75:1→60:1、50:1→30:1、12:1→8:1), TLC 检测合并相同流分后, 得到 4 个主要的部分 Fr. 1~4。其中 Fr. 1(石油醚-醋酸乙酯 20:1→2:1)经多次硅胶柱色谱分离, 得到化合物 **8**(10 mg)、**10**(50 mg)、**11**(1 g)、**12**(200 mg)、**13**(5 mg)。Fr. 2(石油醚-醋酸乙酯 4:1)静置后有结晶析出, 重结晶得到化合物 **9**(500 mg)和 **15**(10 mg), 然后经氯仿-甲醇(20:1)洗脱得到化合物 **1**(20 mg)。Fr. 3(氯仿-甲醇 10:1)经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(15:1)洗脱得到化合物 **7**(15 mg)。Fr. 4(氯仿-甲醇 9:1)经硅胶柱色谱, 氯仿-甲醇(10:1)洗脱得到化合物 **3**(20 mg)和 **14**(19 mg)。取正丁醇部位(100 g), 经硅胶柱色谱以氯仿-甲醇梯度洗脱(20:1、17:1、15:1、10:1), 洗脱液减压浓缩至干, TLC 检测合并相同流分, 得到 4 个主要的部分 Fr. 1~4。其中 Fr. 1(氯仿-甲醇 30:1)静置后析出白色粉末, 经甲醇重结晶得到化合物 **6**(10 mg)。Fr. 2(氯仿-甲醇 50:1)经过反复硅胶、Sephadex LH-20 凝胶柱色谱得到化合物 **2**(100 mg)。Fr. 3 经 Sephadex LH-20 凝胶柱色谱, 甲醇洗脱后静置析出黄色结晶, 经过氯仿-甲醇重结晶得到化合物 **5**(10 mg)。Fr. 4 析出淡黄色结晶, 甲醇重结晶得到化合物 **4**(20 mg)。

3 结构鉴定

化合物 **1**: 黄色结晶(氯仿-甲醇), mp 161~163 °C, 碘显黄色斑点, 碘化铋钾显色, 有白色沉淀, UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 381, 332, 259, 219。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 14.22 (1H, s, -OH), 7.81 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-8), 6.91 (1H, d, *J* = 9.0 Hz, H-7), 6.45 (1H, s, H-2), 3.89 (3H, s, -NCH₃), 3.76 (3H, s, -OCH₃), 3.68 (3H, s, -OCH₃), 3.67 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 180.9 (C-9), 159.4 (C-1), 159.4 (C-6), 156.7 (C-3), 142.7 (C-4a), 141.4

(C-10a), 136.9 (C-5), 129.8 (C-4), 121.9 (C-8), 116.3 (C-8a), 113.2 (C-7), 104.8 (C-9a), 94.2 (C-2), 60.3 (-OCH₃), 60.0 (-OCH₃), 56.3 (-OCH₃), 46.6 (-NCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[3], 故鉴定化合物 **1** 为 1, 6-二羟基-3, 4, 5-三甲氧基-10-甲基吡啶-9(10H)-酮。

化合物 **2**: 黄色针晶(氯仿-甲醇), mp 360~362 °C。紫外 254 nm 下有暗斑, 碘显色为黄色斑点, 碘化铋钾显色, 有白色沉淀。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 397, 378, 294, 252, 213。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 11.79 (1H, s, -NH), 8.26 (2H, dd, *J* = 1.0, 8.0 Hz, H-1, 8), 7.76 (2H, td, *J* = 1.0, 8.0, 9.0 Hz, H-3, 6), 7.57 (2H, d, *J* = 9.0 Hz, H-4, 5), 7.28 (2H, t, *J* = 8.0 Hz, H-2, 7); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 176.9 (9-CO), 140.9 (C-8a, 9a), 133.9 (C-3, 6), 126.1 (C-1, 8), 121.1 (C-2, 7), 120.5 (C-10a, 4a), 117.4 (C-4, 5)。以上数据与文献报道基本一致^[4], 故鉴定化合物 **2** 为 9(10H)-吡啶酮。

化合物 **3**: 黄色结晶(氯仿-甲醇), 紫外 254 nm 下有暗斑, 碘显色为黄绿色斑点, 碘化铋钾反应出现白色沉淀。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 3.68 (3H, s, 3-OCH₃), 3.51 (6H, s, 4, 5-OCH₃), 3.69 (3H, s, -NCH₃), 6.09 (1H, s, H-2), 7.19 (1H, t, *J* = 10.5 Hz, H-7), 7.21 (1H, dd, *J* = 1.5, 8.0 Hz, H-6), 7.60 (1H, dd, *J* = 1.5, 8.0 Hz, H-8), 14.09 (1H, s, 1-OH)。以上数据与文献报道基本一致^[5], 故鉴定化合物 **3** 为 1-羟基-3, 4, 5-三甲氧基-10-甲基吡啶-9(10H)-酮。

化合物 **4**: 黄色针晶, 溶于丙酮, 微溶于氯仿, 几乎不溶于水, mp 278~280 °C。碘化铋钾反应出现白色沉淀。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 9.62 (1H, brs, -NH), 7.13~8.31 (8H, m, H-1~4, 11~14), 4.57 (2H, t, *J* = 6.9 Hz, H-6), 3.22 (2H, t, *J* = 6.9 Hz, H-5); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 112.2 (C-1), 120.1 (C-2), 125.8 (C-3), 120.1 (C-4), 126.4 (C-4a), 117.3 (C-4b), 19.7 (C-5), 41.2 (C-6), 145.0 (C-8), 127.3 (C-8a), 138.5 (C-10a), 125.5 (C-11), 134.5 (C-12), 126.2 (C-13), 126.2 (C-14), 120.1 (C-14a), 161.4 (C-15)。以上数据与文献报道一致^[5], 故鉴定化合物 **4** 为吴茱萸次碱。

化合物 **5**: 白色结晶, mp 278~280 °C, 碘化铋钾反应出现白色沉淀。¹H-NMR (500 MHz, CD₃COCD₃) δ : 11.09 (1H, brs, -NH), 7.56 (1H, d, *J* = 10.0 Hz, H-9), 7.04 (1H, ddd, *J* = 1.0, 7.3, 8.0 Hz, H-10), 7.15 (1H, ddd, *J* = 1.0, 7.3, 8.0 Hz, H-11), 7.46 (1H, d, *J* = 8.0 Hz, H-12), 7.07 (1H, d, *J* = 7.5 Hz, H-16),

7.47 (1H, ddd, $J = 1.0, 7.3, 8.0$ Hz, H-17), 7.04 (1H, ddd, $J = 1.0, 7.3, 8.0$ Hz, H-18), 7.95 (1H, dd, $J = 1.5, 7.5$ Hz, H-19), 4.65 (1H, dd, $J = 4.4, 12.6$ Hz, H-5b), 3.20 (1H, dt, $J = 4.5, 11.5$ Hz, H-5a), 2.90 (1H, dt, $J = 5.6, 11.6$ Hz, H-6b), 2.81 (1H, dd, $J = 4.4, 13.6$ Hz, H-6a), 2.88 (3H, s, 14-CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃COCD₃) δ : 164.3 (C-21), 148.8 (C-15), 136.5 (C-13), 133.5 (C-17), 130.7 (C-2), 128.0 (C-19), 126.0 (C-8), 121.9 (C-11), 120.3 (C-18), 119.3 (C-20), 118.9 (C-10), 118.3 (C-9), 117.5 (C-16), 111.7 (C-12), 111.5 (C-7), 69.8 (C-3), 40.9 (C-5), 19.5 (C-6), 36.5 (CH₃)。以上数据与文献报道一致^[6], 故鉴定化合物 **5** 为吴茱萸碱。

化合物 **6**: 无色针晶, mp 298 °C。Liebermann-Burchard 反应呈阳性。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.40 (2H, m, H-21, 23), 6.33 (1H, m, H-22), 5.47 (1H, s, H-17), 4.77 (1H, d, $J = 13.1$ Hz, H-19a), 4.46 (1H, d, $J = 13.1$ Hz, H-19b), 4.04 (2H, s, H-1, 15), 2.98 (1H, dd, $J = 16.8, 3.8$ Hz, H-2a), 2.86 (1H, dd, $J = 15.8, 14.6$ Hz, H-6a), 2.68 (1H, dd, $J = 16.8, 1.8$ Hz, H-2b), 2.55 (1H, dd, $J = 10.7, 2.8$ Hz, H-9), 2.47 (1H, dd, $J = 14.6, 3.3$ Hz, H-6b), 2.23 (1H, dd, $J = 15.8, 3.2$ Hz, H-5), 1.07 (3H, s, H-18), 1.18 (3H, s, H-28), 1.30 (3H, s, H-29), 1.18 (3H, s, H-30); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 209.1 (C-7), 173.5 (C-3), 169.7 (C-16), 144.6 (C-23), 142.9 (C-21), 121.9 (C-20), 111.1 (C-22), 81.7 (C-4), 80.6 (C-1), 79.8 (C-17), 67.1 (C-14), 67.6 (C-19), 61.2 (C-5), 55.2 (C-15), 52.8 (C-8), 48.6 (C-9), 47.4 (C-10), 39.4 (C-13), 37.5 (C-6), 36.9 (C-2), 31.8 (C-12), 37.5 (C-28), 31.8 (C-29), 30.3 (C-30), 21.8 (4-CH₃), 20.9 (C-11)。以上数据与文献报道一致^[7], 故鉴定化合物 **6** 为柠檬苦素。

化合物 **7**: 白色针晶, mp 112~114 °C, 以 10% 硫酸乙醇显色为单一蓝紫色斑点。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 1.54 (1H, m, H-1a), 1.25 (1H, m, H-1b), 1.60 (2H, m, H-2), 2.01 (1H, m, H-3a), 2.33 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H-3b), 1.85 (1H, $J = 12.5$ Hz, H-5), 1.75 (1H, m, H-6a), 1.40 (1H, m, H-6b), 2.98 (1H, m, H-7), 4.50 (1H, brs, H-8), 2.21 (1H, d, $J = 16.0$ Hz, H-9a), 1.71 (1H, m, H-9b), 6.13 (1H, brs, H-13a), 5.58 (1H, brs, H-13b), 0.83 (3H, s, H-14), 4.77 (1H, brs, H-15a), 4.44 (1H, brs, H-15b); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 41.55 (C-1), 22.67 (C-2), 37.07 (C-3), 149.2 (C-4), 46.4 (C-5), 27.7

(C-6), 140.7 (C-7), 76.9 (C-8), 42.4 (C-9), 34.5 (C-10), 142.4 (C-11), 170.9 (C-12), 120.3 (C-13), 17.8 (C-14), 106.8 (C-15)。以上数据与文献报道基本一致^[8], 故鉴定化合物 **7** 为异土木香内酯。

化合物 **8**: 黄色针晶, 以 10% 硫酸乙醇显色为单一黄色斑点, 碘化铋钾反应出现白色沉淀, mp 236~238 °C。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 410, 389, 332, 277。¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ : 14.36 (1H, s, 1-OH), 8.35 (1H, d, $J = 7.6$ Hz, H-5), 7.63 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-7), 7.13 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H-8), 6.82 (1H, d, $J = 10.0$ Hz, H-1'), 5.60 (2H, d, $J = 9.9$ Hz, H-2'), 5.15 (2H, t, $J = 7.7$ Hz, H-2''), 3.53 (2H, d, $J = 6.8$ Hz, H-1''), 1.46 (3H, brs, H-4'), 1.87 (3H, s, H-4''), 1.68 (3H, brs, $J = 5.0$ Hz, H-5''), 1.46 (3H, brs, H-5'); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 182.8 (C-9), 157.3 (C-1), 156.9 (C-3), 140.7 (C-4a), 140.0 (C-10a), 133.8 (C-2''), 126.7 (C-6), 126.5 (C-8), 122.7 (C-7), 122.1 (C-1''), 120.2 (C-8a), 116.7 (C-5), 116.4 (C-1'), 104.8 (C-4), 102.8 (C-9a), 101.8 (C-2), 28.5 (C-5'), 26.0 (C-4'), 22.1 (C-5''), 18.3 (C-4'')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **8** 为 5-羟基-2, 2-二甲基-12-异戊烯基-2*H*-吡喃 [3, 2-b] 吡啶-6(11*H*)-酮。

化合物 **9**: 黄色针晶, mp 215~217 °C。碘显黄色, 10% 硫酸乙醇显色为单一淡黄色斑点, 碘化铋钾反应出现白色沉淀。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 393, 336, 265, 221。¹H-NMR (500 MHz, CD₃OD) δ : 7.89 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-8), 6.89 (1H, d, $J = 9.0$ Hz, H-7), 6.21 (1H, s, H-2), 3.86 (3H, s, -OCH₃), 3.81 (3H, s, -NCH₃), 3.78 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, CD₃OD) δ : 182.8 (C-9), 161.3 (C-1), 159.7 (C-3), 157.9 (C-6), 144.1 (C-10a), 143.6 (C-9a), 137.9 (C-5), 130.7 (C-4), 123.6 (C-8), 118.5 (C-7), 114.4 (C-8a), 106.5 (C-4a), 98.8 (C-2), 61.1 (-OCH₃), 61.1 (-OCH₃), 49.9 (-NCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **9** 为 1, 3, 6-三羟基-4, 5-二甲氧基-10-甲基吡啶-9(10*H*)-酮。

化合物 **10**: 黄色结晶 (氯仿-甲醇), mp 215~217 °C。碘显黄色斑点, 10% 硫酸乙醇显色为单一淡黄色斑点, 碘化铋钾反应出现白色沉淀。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 382, 332, 253, 219。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 14.05 (1H, s), 7.63 (1H, dd, $J = 1.5, 7.5$ Hz, H-8), 7.20 (1H, dd, $J = 1.5, 7.5$ Hz, H-7), 7.15 (1H, t, $J = 7.5$ Hz, H-6), 3.71 (3H, s, -NCH₃), 3.42 (3H, s, -OCH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ :

181.1 (C-9), 159.1 (C-1), 148.3 (C-3), 142.8 (C-4a), 136.7 (C-5), 128.9 (C-9), 123.9 (C-7), 122.9 (C-6), 119.8 (C-9a), 119.3 (C-8a), 115.3 (C-10a), 105.0 (C-4), 59.7 (-OCH₃), 45.9 (-NCH₃)。以上数据与文献报道基本一致^[10], 故鉴定化合物 **10** 为甜橙碱。

化合物 **11**: 黄色针晶 (氯仿-甲醇), mp 238~240 °C, 紫外 254 nm 下有暗斑, 碘显黄色斑点, 碘化铋钾反应出现白色沉淀。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 408, 332, 258, 216。¹H-NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 14.44 (1H, s, 1-OH), 11.08 (1H, s, 10-NH), 9.14 (1H, s, 5-OH), 7.65 (1H, dd, *J* = 9.0, 1.5 Hz, H-8), 7.18 (H, dd, *J* = 9.0, 1.5 Hz, H-6), 7.13 (1H, t, *J* = 9.0 Hz, H-7), 5.22 (1H, t, *J* = 6.2 Hz, H-2'), 5.19 (1H, t, *J* = 6.8 Hz, H-2''), 3.80 (3H, s, -OCH₃), 3.75 (2H, d, *J* = 6.2 Hz, H-1'), 3.58 (2H, d, *J* = 6.8 Hz, H-3''), 1.97 (3H, s, -CH₃), 1.75 (6H, s, -CH₃), 1.64 (3H, s, -CH₃); ¹³C-NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 181.3 (C-9), 161.9 (C-1), 158.9 (C-3), 145.0 (C-5), 138.1 (C-4a), 134.6 (C-10a), 130.8 (C-3'), 130.5 (C-3''), 123.0 (C-8a), 121.6 (C-2'), 121.7 (C-2''), 119.3 (C-6), 115.9 (C-8), 114.8 (C-2), 108.3 (C-9a), 105.9 (C-4), 61.8 (-OCH₃), 25.5 (C-5'), 25.5 (C-5''), 22.8 (C-1'), 22.1 (C-1''), 18.0 (C-4'), 17.7 (C-4'')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化合物 **11** 为 1, 5-二羟基-2, 4-二异戊烯基-3-甲氧基-10-吡啶-9(10H)-酮。

化合物 **12**: 黄色结晶 (氯仿-甲醇), mp 155~157 °C。紫外 254 nm 下有暗斑, 碘显黄色斑点, TOF-MS *m/z*: 408.218 0 [M+H]⁺。UV $\lambda_{\max}^{\text{MeOH}}$ (nm): 425, 336, 272, 218。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 13.99 (1H, s, 1-OH), 7.87 (1H, dd, *J* = 2.0, 7.5 Hz, H-8), 7.25 (1H, dd, *J* = 7.6, 2.0 Hz, H-6), 7.18 (1H, t, *J* = 7.6 Hz, H-7), 5.29 (1H, t, *J* = 6.0 Hz, H-2'), 5.31 (1H, t, *J* = 7.0 Hz, H-2''), 3.81 (3H, s, 3-OCH₃), 3.66 (2H, d, *J* = 7.0 Hz, H-1'), 3.58 (2H, d, *J* = 6.0 Hz, H-1''), 3.49 (3H, s, 10-NCH₃), 1.81 (3H, s, H-4'), 1.71 (3H, s, H-5'), 1.72 (3H, s, H-4''), 1.70 (3H, s, H-5''); ¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃) δ : 183.9 (C-9), 164.4 (C-3), 160.8 (C-1), 148.6 (C-4a), 147.3 (C-5), 132.1 (C-3'), 125.8 (C-8a), 124.0 (C-2'), 123.5 (C-2''), 123.0 (C-7), 120.3 (C-6), 118.4 (C-8), 116.8 (C-2), 115.1 (C-4), 110.3 (C-9a), 61.9 (3-OCH₃), 47.2 (-NCH₃), 26.5 (C-5'), 25.9 (C-1''), 25.8 (C-1'), 22.9 (C-1''), 18.3 (C-4'), 18.2 (C-4'')。以上数据与文献报道基本一致^[9], 故鉴定化

合物 **12** 为 1, 5-二羟基-2, 4-二异戊烯基-3-甲氧基-10-甲基吡啶-9(10H)-酮。

化合物 **13**: 无色结晶, 紫外 (365 nm) 下呈蓝色荧光, 推测可能为含共轭结构的化合物。¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ : 6.70 (1H, d, *J* = 2.5 Hz, H-8), 6.79 (1H, dd, *J* = 8.5, 2.5 Hz, H-6), 7.45 (1H, d, *J* = 8.5 Hz, H-5) 为 1 组 ABX 系统, 推测 1 个香豆素母核上 7-位有含氧取代; 6.18 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-3) 和 7.84 (1H, d, *J* = 9.5 Hz, H-4) 相互耦合。以上数据与文献报道基本一致^[11], 故鉴定化合物 **13** 为伞形花内酯。

化合物 **14**: 白色粉末 (氯仿-甲醇), 薄层色谱展开后在 254、365 nm 紫外灯下均无荧光, 15% 硫酸-乙醇溶液显色可见明显紫红色斑点。Libermann-Burchard 反应呈阳性, mp 304~305 °C。与胡萝卜苷对照品混合物共薄层色谱显示 1 个斑点, 与对照品混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **14** 为胡萝卜苷。

化合物 **15**: 无色针晶 (石油醚-醋酸乙酯), mp 139~141 °C。与 β -谷甾醇对照品混合后共薄层色谱显示 1 个斑点, 与 β -谷甾醇对照品混合熔点不下降, 故鉴定化合物 **15** 为 β -谷甾醇。

参考文献

- [1] 中国植物志编辑委员会. 中国植物志 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [2] 黄峰, 吴洁莹, 赵沁元, 等. 东风桔的化学成分和药理活性研究进展 [J]. 现代药物与临床, 2012, 27(1): 49-51.
- [3] Tomohisa O, Chihiro I, Furukawa W, *et al.* Two new acridone alkaloids from *Glycosmis* species [J]. *J Nat Prod*, 1995, 58(10): 1629-1631.
- [4] Bouzyk A, Jozwiak L, Blaziejowski J. ¹H and ¹³C NMR spectroscopy of 9-acridinones [J]. *J Mol Struct*, 2002, 17(6): 29-38.
- [5] Lin S T, Wu T S. Electron impact mass spectra of some acridones substituted with hydroxyl, methoxyl, alkyl, and alkenyl groups [J]. *Org Mass Spectrom*, 1992, 27(2): 116-200.
- [6] Yang X W, Teng J. Chemical constituents of the unripe fruits of *Evodia rutaecarpa* [J]. *J Chin Pharm Sci*, 2007, 16(1): 20-23.
- [7] 盖玲, 饶高雄, 宋纯清, 等. 石虎化学成分研究 [J]. 药学报, 2001, 36(10): 743-745.
- [8] 赵永明, 张曼丽, 霍长虹, 等. 土木香的化学成分研究 [J]. 天然产物研究与开发, 2009, 21(4): 616-618.
- [9] Wu T S, Chen C M, Lin F W. Constituents of the root bark of *Severinia buxifolia* collected in Hainan [J]. *J Nat Prod*, 2001, 64(8): 1040-1043.
- [10] Kumar S R, Khare P. Flavones and acridones from *Atalantia wightii* [J]. *Indian J Chem B*, 2009, 48(2): 291-294.
- [11] 王月娥, 斯建勇, 李晓谨, 等. 新疆阿魏种子化学成分的研究 (I) [J]. 中国现代中药, 2011, 13(1): 101-103.